

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-036412

(43)Date of publication of application : 12.02.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 03-214583

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.07.1991

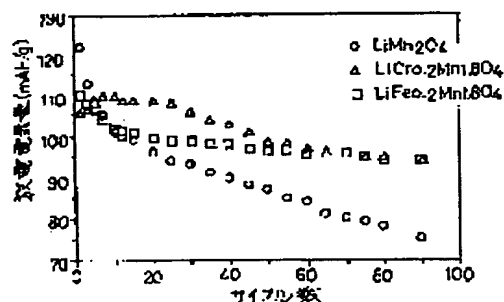
(72)Inventor : AZUMA HIDETO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high discharge capacity and being excellent in cycle characteristic.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery using lithium composite oxide as positive electrode active material, $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ are used as lithium composite oxide. The composition ratio of the $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ and the $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ to be used is controlled, and also a heat treatment temperature is controlled during its synthesis process.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.11.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3198545

[Date of registration] 15.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-20318

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 21.12.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-36412

(43)公開日 平成5年(1993)2月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58		8520-4K		
4/02	C	8939-4K		
10/40	Z	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-214583

(22)出願日 平成3年(1991)7月31日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 東 秀人

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

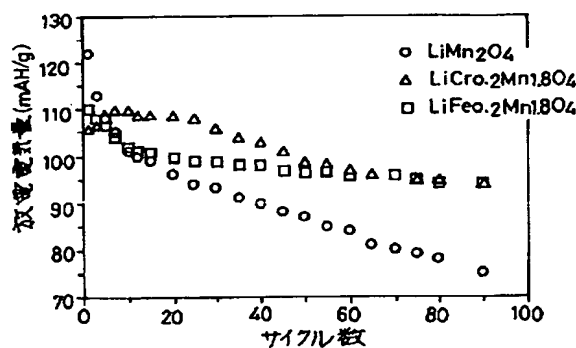
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外3名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】 リチウム複合酸化物を正極活物質に使用する非水電解液二次電池において、リチウム複合酸化物として $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用するとともに、使用する $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の組成比、合成の際の熱処理温度を規制する。

【効果】 高放電容量であるとともにサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合酸化物を正極活物質とする正極と、負極と、非水電解液を備えてなる非水電解液二次電池において、

前記リチウム複合酸化物が、 $LiAxMn_{2-x}O_4$ （ただし、AはFe、Crの少なくとも一種であり、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ である。）であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 リチウム複合酸化物が $LiFexMn_{2-x}O_4$ であり、該 $LiFexMn_{2-x}O_4$ は、リチウム化合物、鉄化合物およびマンガン化合物よりなる混合物を、空气中、 650°C 以上 800°C 以下の熱処理温度で熱処理することによって得られたものであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 リチウム複合酸化物が $LiCrxMn_{2-x}O_4$ であり、該 $LiCrxMn_{2-x}O_4$ は、リチウム化合物、クロム化合物およびマンガン化合物よりなる混合物を、空气中、 650°C 以上 850°C 以下の熱処理温度で熱処理することによって得られたものであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記負極が炭素質材料よりなる請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関し、特にリチウム複合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等と新しいポータブル電子機器が次々に出現し、ますますその小型軽量化が図られる中、携帯可能な移動用電源としての電池に対しても、さらに高いエネルギー密度を有するものが求められるようになってきている。従来、二次電池としては、一般的に鉛電池、ニッケルカドミウム電池等の水溶液系の二次電池が主流であるが、これらの電池は優れたサイクル特性を示すものの、エネルギー密度等の点で十分に満足のいくものとは言えず、また環境保全の立場からも問題があり、これらの電池に代わり得る二次電池の開発が望まれている。

【0003】 このような状況から、作動電圧が高く、高エネルギー密度が得られる二次電池として、正極をリチウム複合酸化物により構成し、負極にリチウム等の軽金属を使用する非水電解液二次電池が提案されている。しかしながら、この非水電解液二次電池は、充放電の繰り返しの伴って、金属リチウム等が徐々に負極上にデンドライト状に析出して正極に達する場合があります、その結果、電池内部において短絡が生じ、良好なサイクル特性が得られないといった欠点を有している。

【0004】 そこで、このような金属リチウムがデンド

ライト状に析出することによって生じる問題を解消するために、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な物質、たとえば炭素質材料（カーボン-リチウム層間化合物）を負極として使用することが提案されている。すなわち、ある種のカーボン材料にリチウムイオンがインターカレーションした、いわゆるカーボン-リチウム層間化合物は、リチウム塩を含む有機電解液中で、電気化学的にリチウムイオンの脱ドーブ・ドーブを伴って可逆的な酸化還元反応が可能であり、その酸化還元電位も約 $0.02 \sim 1.0\text{V}$ の範囲であるため、適当な正極材との組み合わせにおいて、非水電解液二次電池の優秀な負極材となり得る。また、この系においては、リチウムのデンドライト状析出が生じ難く、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0005】 ところで、上述のような非水電解液二次電池において、正極活物質となるリチウム複合酸化物としては、従来より、 $LiMn_2O_4$ が使用されている。 $LiMn_2O_4$ はリチウムを引き抜くことにより対 Li 約 4V の高電位を示し、リチウム二次電池の正極として用いた場合に高いエネルギー密度が期待できる。（ジャーナルオブエレクトロケミカルソサイエティ、137、769（1990））。しかもこの電位域で使用する場合には、電池は充電から開始されるため、たとえば炭素質材料のようにリチウムを吸蔵、脱離する物質を対極に用いた場合には、電池作成前に負極にリチウムを添加するという処理を行わなくとも電池として機能するシステムを作ることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 $LiMn_2O_4$ を正極活物質として、実際に充放電を行ってみると充放電サイクルの繰り返しの伴って徐々に放電容量が低下し、良好な充放電サイクル特性が得られない。これは、 $LiMn_2O_4$ が、 Li イオンの挿入脱離によって結晶構造が非可逆的に変化するためであると考えられている。そこで、 $LiMn_2O_4$ に他の元素を固溶させることにより、結晶構造の可逆性を改善しようとする試みがなされ、 $LiMn_2O_4$ にCoを固溶させることが有効であるという報告（第31回電池討論会、2A16、伊藤ら）がされている。しかしながら、Coを固溶させた $LiMn_2O_4$ を正極活物質として使用した場合、十分な放電容量が得られないといった問題が生じる。

【0007】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高エネルギー密度であるとともにサイクル特性に優れ、十分な放電容量が得られる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、正極活物質となる $LiMn_2O_4$ におけるMnの1部をFeまたは

Crで置き換えることにより、可逆性が改善され、放電容量を維持したままサイクル特性が向上するとの知見を得るに至った。

【0009】このような知見に基づいて本発明の非水電解液二次電池は、リチウム複合酸化物を正極活物質とする正極と、負極と、非水電解液を備えてなる非水電解液二次電池において、前記リチウム複合酸化物が、 $\text{LiA}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ただし、AはFe、Crの少なくとも一種であり、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ である。）であることを特徴とするものである。また、リチウム複合酸化物が $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ であり、該 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、鉄化合物およびマンガン化合物よりなる混合物を、空气中、 650°C 以上 800°C 以下の熱処理温度で熱処理することによって得られたものであることを特徴とするものである。さらに、リチウム複合酸化物が $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ であり、該 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、クロム化合物およびマンガン化合物よりなる混合物を、空气中、 650°C 以上 850°C 以下の熱処理温度で熱処理することによって得られたものであることを特徴とするものである。また、さらに、上記負極が炭素質材料よりなるものである。

【0010】本発明においては、サイクル特性を良好なものとするために、正極活物質として、 LiMn_2O_4 のMnの一部をFeまたはCrで置き換えたリチウム複合酸化物、たとえば $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ で示されるリチウム複合酸化物を使用することとする。 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、Liイオンの挿入脱離による結晶構造変化が可逆性に富んでいるため、充放電サイクルの繰替えしによる特性劣化が少ない。したがって、正極活物質として使用することにより、非水電解液二次電池のサイクル特性を優れたものすることができ、しかも高い放電容量が確保できる。

【0011】ここで、FeおよびCrの組成比xは、可逆性を改善するとともに高放電容量を維持するためには、 $0.1 \sim 0.4$ であることが必要である。組成比xが 0.1 未満である場合には、可逆性を改善するには不十分であり、組成比xが 0.4 を越える場合には、放電容量が低下する。なお、より良好な可逆性、高放電容量を得るためには、組成比xは 0.2 であることが望ましい。

【0012】上記 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、鉄化合物、マンガン化合物よりなる混合物を、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、リチウム化合物、クロム化合物、マンガン化合物よりなる混合物をそれぞれ熱処理することによって得られる。ここで、熱処理の際の熱処理温度は、正極活物質として使用したときに良好な可逆性を示すとともに高放電容量が獲得できるリチウム複合酸化物とするために、本発明においては、 LiFexM

n_{2-x}O_4 を得る場合には $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を得る場合には $650 \sim 850^\circ\text{C}$ に設定する。熱処理温度が上記範囲をはずれた場合には、上記特性を発揮する正極活物質が得られない。

【0013】一方、負極となる炭素質材料としては、この種の二次電池の用いられるカーボン材料がいずれも使用可能であるが、特に以下に列挙されるカーボン材料が好適である。

【0014】先ず第1に、有機材料を焼成等の手法により炭素化して得られる炭素質材料である。出発原料となる有機材料としては、フルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。具体的には、フルフラール+フェノール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール、フリフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフラール+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。このフラン樹脂を炭素化した炭素質材料は、

(002)面の面間隔 d_{002} が 3.70\AA 以上であり、空気気流中での視差熱分析(DTA)において 700°C 以上に発熱ピークを持たず、電池の負極材として非常に良好な特性を示す。あるいは、原料としてH/C原子比 $0.6 \sim 0.8$ の石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入し、いわゆる酸素架橋を施して酸素含有量 $10 \sim 20$ 重量%の前駆体とした後、焼成して得られる炭素質材料も好適である。さらには、前記フラン樹脂や石油ピッチ等を炭素化する際にリン化合物、あるいはホウ素化合物を添加することで、リチウムに対するドーパ量を大きなものとした炭素質材料も使用可能である。

【0015】リン化合物としては、三酸化リン、四酸化リン、五酸化リン等のリンの酸化物や、オルトリン酸（いわゆるリン酸）、メタリン酸、ポリリン酸等のリンのオキシ酸、さらにはこれらのオキシ酸の塩等が挙げられるが、取り扱い易さ等の点からリン酸が好適である。有機材料の炭素化の際に添加されるリン化合物に添加量は、これら有機材料、炭素質材料に対してリンに換算して $0.2 \sim 15$ 重量%、また炭素質材料中のリンの含量は $0.2 \sim 5.0$ 重量%とすることが好ましい。

【0016】ホウ素化合物としては、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素（いわゆる酸化ホウ素）、三酸化四ホウ素、五酸化四ホウ素等のホウ素の酸化物やオルトホウ素（いわゆるホウ酸）、メタホウ酸、四ホウ酸、次ホウ酸等のホウ素のオキシ酸及びその塩等が挙げられる。これらのホウ素化合物は、いずれも水溶液の状態では炭素化のための反応系に添加することができる。有機材料の炭素化の際に添加されるホウ素化合物の添加量は、これら有機材料、炭素質材料に対してホウ素換算で $0.15 \sim 2.5$ 重量%、また炭素質材料中のホウ素の含量は $0.1 \sim 2.0$ 重量%とすることが好ましい。

【0017】また、非水電解液も、有機溶剤に電解質を溶解したものであれば、従来から知られたものがいずれ

も使用できる。したがって、有機溶剤としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ピラン及びその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類や、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これら単独もしくは2種類以上混合して使用される。電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用できる。

【0018】

【作用】従来より正極活物質として使用されている LiMn_2O_4 を正極活物質として使用すると、充放電サイクルの繰り返しによって、放電容量が徐々に低下する。これは、 LiMn_2O_4 が Li イオンの挿入脱離の繰り返しによって、結晶構造が非可逆的に変化するためである。これに対し、所定の組成比を有するとともに所定の熱処理温度で合成された $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ あるいは $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ は、 Li の挿入脱離による結晶構造変化が可逆性に富んでいる。したがって、正極活物質として上記 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用すると、充放電サイクルの繰り返しによる放電容量の低下が少なく、良好なサイクル特性が達成される。しかも、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ あるいは $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質とした場合、初期放電容量が LiMn_2O_4 を使用した場合と同程度であり、良好なサイクル特性とともに高放電容量が確保される。

【0019】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0020】実施例1

本実施例は、正極活物質として $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した例である。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 Cr_2O_3 粉末（市販試薬）を1:1.8:0.2なるモル比で秤取り、よく混合した後、空气中、750℃、10時間加熱して組成が $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ と計算されるリチウム複合酸化物を得た。この正極活物質となる $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を、導電材となるグラファイトおよび結着材となるポリテトラフルオロエチレンと85:10:5なる割合で混合し、この混合物65mgをニッケル網集電体とともに直径15.5mmの円形となるようにコンプレッション成形して試料電極とした。そして、この試料電極と、ポリカーボネート:ジメトキシエタンが1:1なる割合で混合されてなる非水溶媒に LiPF_6 を1mol/lなる割合で含有させた電解液、セパレーターとなるポリプロピレン多孔膜、対極となるリ

チウム金属を用いてコインセルを作製した。

【0021】このようにして作製されたコインセルに対し、1mA定電流で4.3Vまで充電し、3Vまで放電させるといった充放電サイクルを繰り返し行い、充放電サイクル特性を調べた。サイクル数と放電電気量の関係を図1に示す。

【0022】実施例2

本実施例は、正極活物質として $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した例である。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 粉末（市販試薬）を1:1.8:0.2なるモル比で秤取って混合し、空气中、750℃、10時間加熱して、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を得た。この $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質として用いる以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製し、同様な条件にて充放電サイクル特性を調べた。その結果を図1に併せて示す。

【0023】比較例1

比較として、正極活物質として LiMn_2O_4 を使用した例である。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 粉末（市販試薬）を1:2のモル比で秤取ってよく混合し、空气中、850℃、10時間加熱して LiMn_2O_4 を得た。この LiMn_2O_4 を用いる以外は実施例1と同様にしてコインセルを作製し、同様の条件にて充放電サイクル特性を調べた。その結果を図1に併せて示す。

【0024】図1を見てわかるように、 LiMn_2O_4 を正極活物質として使用した場合には、充放電サイクルの繰り返しに伴って放電電気量が急激に低下する。これに対して、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ あるいは $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質として使用する場合には、充放電サイクルの繰り返しに伴う放電電気量の低下は僅かであり、良好な充放電サイクル特性を示す。また、初期放電容量も LiMn_2O_4 を使用した場合に比べて極僅かに低いだけであり、高い値を示す。

【0025】比較例2

比較として、 Ti 、 Co 、 Ni 、 Cu のいずれかを固溶させたリチウム複合酸化物を正極活物質として使用した例である。 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 のモル比1:1.8混合物を4種類用意し、この混合物に TiO_2 、 Co_2O_3 、 NiO 、 CuO を各々0.2のモル比で混合して800℃、10時間加熱し、各種リチウム複合酸化物を得た。そして、この各種リチウム複合酸化物を正極活物質として用いる以外は実施例1同様にしてコインセルを作製し、同様の条件にて充放電サイクル特性を調べた。その結果を図2に示す。

【0026】図2から、 Co 、 Ti 、 Ni 、 Cu のいずれかを固溶させたリチウム複合酸化物を使用した場合、サイクルに伴う放電電気量劣化は少ないものの、初期放電容量が $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ あるいは $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質として使用する場合に比べて劣っていることがわかる。したがって、以上の結果から、

放電容量、充放電サイクル特性のいずれにおいても優れた電池を得るには、リチウム複合酸化物に固溶させる元素としては、FeあるいはCrが好適であることがわかった。

【0027】 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の組成比の検討

実施例1および実施例2における原料粉末のモル比を変えて混合物を調整し、この混合物に対して、実施例1と同様の条件にて熱処理を行い、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ の式において $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ に相当する各々4種類のリチウム複合酸化物を得た。そして、このリチウム複合酸化物を使用して、各種コインセルを作製し、上述と同様にして充放電特性を調べた。 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用したコインセルの充放電特性を図3に、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用したコインセルの充放電サイクル特性を図4にそれぞれ示す。

【0028】図3および図4を見ると、Crの組成比が0.1~0.4である $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用したコインセルおよびFeの組成比が0.1~0.4である $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ は、いずれも充放電特性、初期放電容量に優れるが、特に、Cr、Feの組成比が0.2である場合に良好な特性が発揮されることがわかった。

【0029】熱処理温度の検討

まず、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を合成する際の熱処理温度の検討を行った。原料粉末の混合物を熱処理する際の加熱温度を600℃、650℃、700℃、800℃、850℃に設定した以外は実施例1同様にして $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を得た。そして、このようにして得られた $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を正極活物質としてコインセルを作製し、上述と同様にして充放電サイクル特性を調べた。その結果を図5に示す。

【0030】図5からわかるように、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質とする電池においては、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を合成する際の熱処理温度が、700℃~800℃では大差はないが、その温度範囲をはずれると特性が落ちる。したがって、このことから $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を合成する際の熱処理温度は、実用的には650~850℃が適当であることがわかった。

【0031】次に、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を合成する際の熱処理温度について検討を行った。原料粉末の混合物を熱処理する際の加熱温度を600℃、650℃、700℃、800℃、850℃に設定した以外は実施例2同様にして $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を得た。そして、このようにして得られた $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を正極活物質としてコインセルを作製し、上述と同様にして充放電特性を調べた。その結果を図6に示す。

【0032】図6から、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を正極活物質とする電池においては、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$

を合成する際の熱処理温度が650~750℃の場合に、最も優れた特性を示し、実用的な熱処理温度としては、650~800℃が適当であることがわかった。

【0033】なお、比較として LiMn_2O_4 を正極活物質とする電池についても、 LiMn_2O_4 を合成する際の熱処理温度を750℃、800℃、900℃と変えてコインセルを作製し、それぞれについて充放電サイクル特性を調べた。その結果を図7に示す。

【0034】図7からわかるように、 LiMn_2O_4 を正極とする電池においては、いずれの熱処理温度で合成された LiMn_2O_4 を使用した場合でも、十分な充放電サイクル特性が得られないが、この中では850℃で熱処理して合成された LiMn_2O_4 を使用したときに最も良好な特性が得られる。このため、 LiMn_2O_4 を合成する際には、この最適熱処理温度である850℃を目標として熱処理を行うこととなる。しかし、この最適熱処理温度は処理温度としては高く、しかも範囲が狭いため、温度調節が困難であり、 LiMn_2O_4 を使用する電池においては、この理由から特性が変動し易いといった問題が生じていた。このような点において、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を見ると、合成の際の最適熱処理温度が LiMn_2O_4 に比べて低く、範囲も広い。したがって、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用すれば、上述の不都合も解消され、製造管理の点でも有利となることがわかった。

【0035】

【発明の効果】上述の説明からも明らかなように、本発明では、リチウム複合酸化物を正極活物質として使用する非水電解液二次電池において、リチウム複合酸化物として、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用するとともに、使用する $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ の組成比、熱処理温度を規制しているので、サイクル特性、放電容量いずれにおいても優れた非水電解液二次電池を得ることができる。また、炭素質材料を負極とすることにより、さらにサイクル特性が向上し、高性能な非水電解液二次電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】正極活物質として $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 LiMn_2O_4 を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図2】正極活物質としてCo、Ti、Ni、Cuをそれぞれ固溶させたリチウム複合酸化物を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図3】正極活物質として組成比の異なる $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図4】正極活物質として組成比の異なる $\text{LiFexMn}_{2-x}\text{O}_4$

$\text{LiMn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

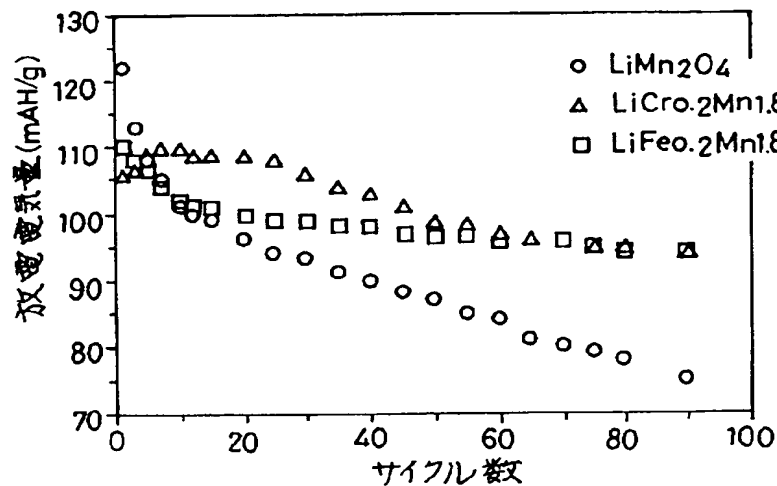
【図5】正極活物質として合成の際の熱処理温度の異なる $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図6】正極活物質として合成の際の熱処理温度の異なる

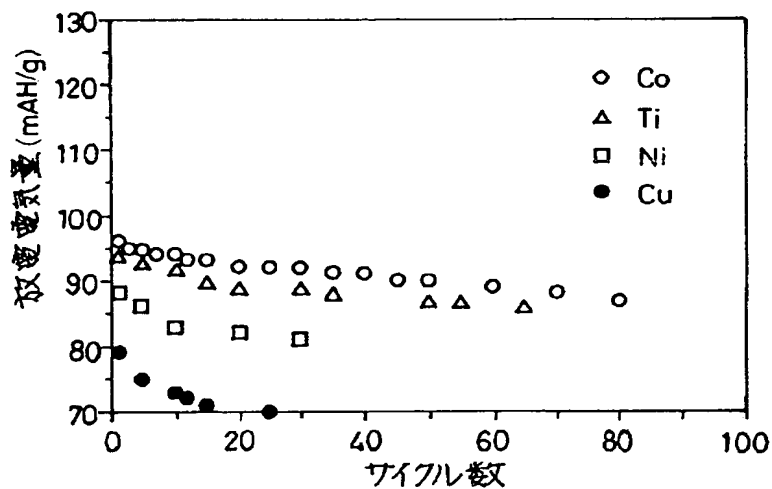
$\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

【図7】正極活物質として合成の際の熱処理温度の異なる LiMn_2O_4 を使用した場合の非水電解液二次電池の充放電特性を示す特性図である。

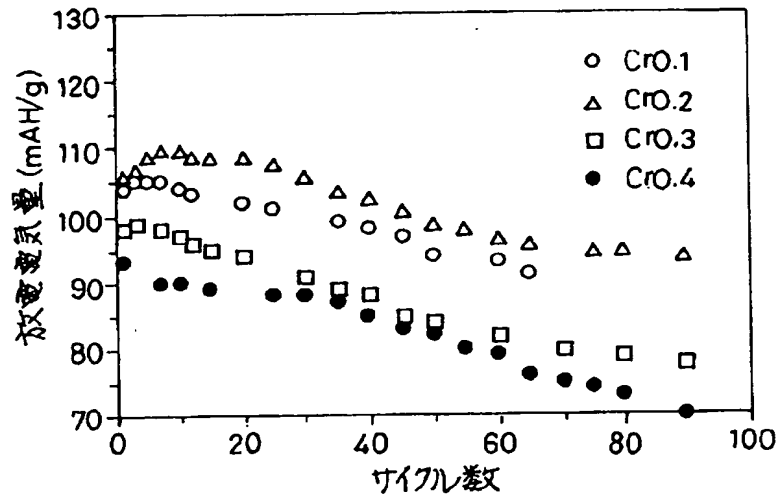
【図1】



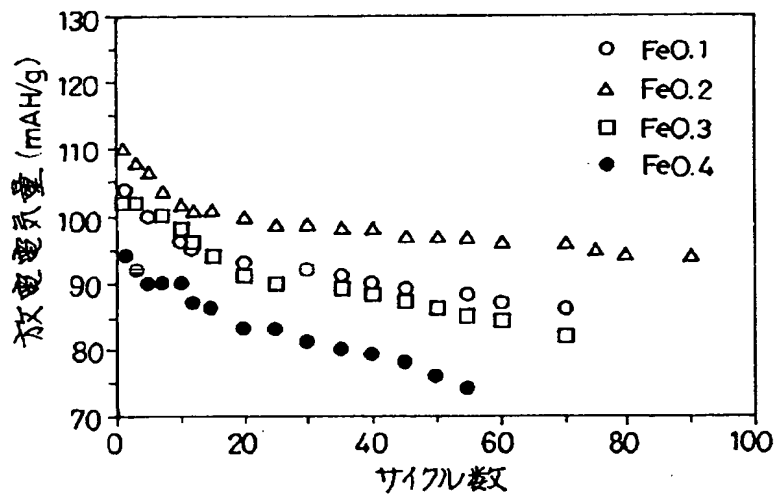
【図2】



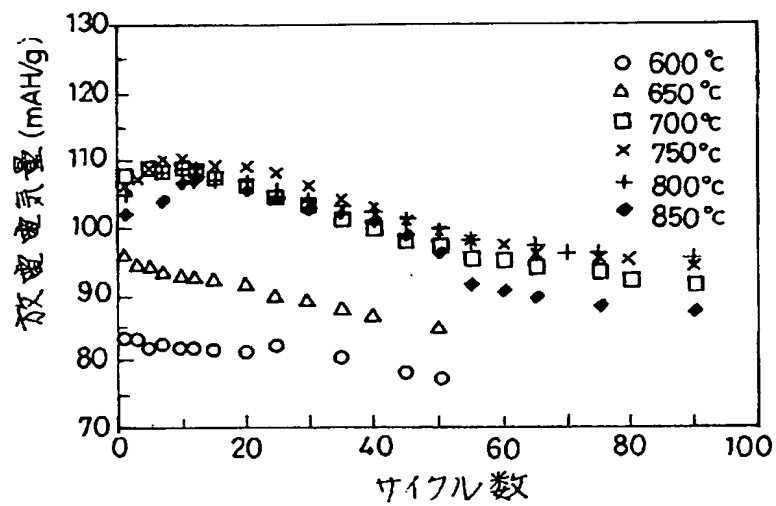
【図3】



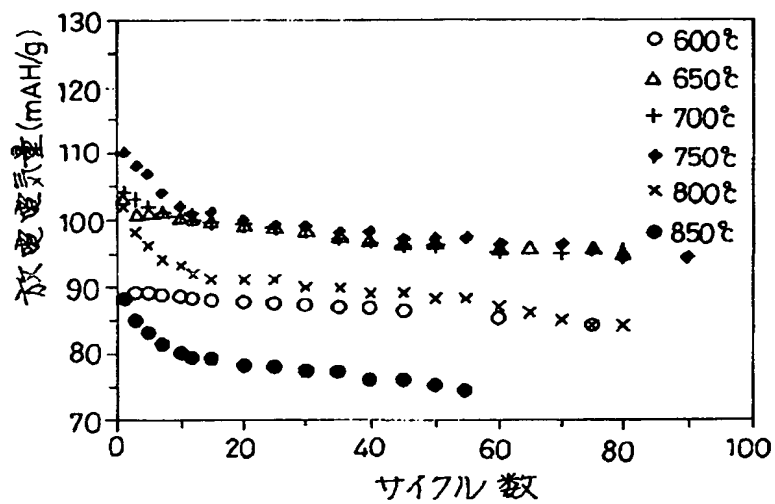
【図4】



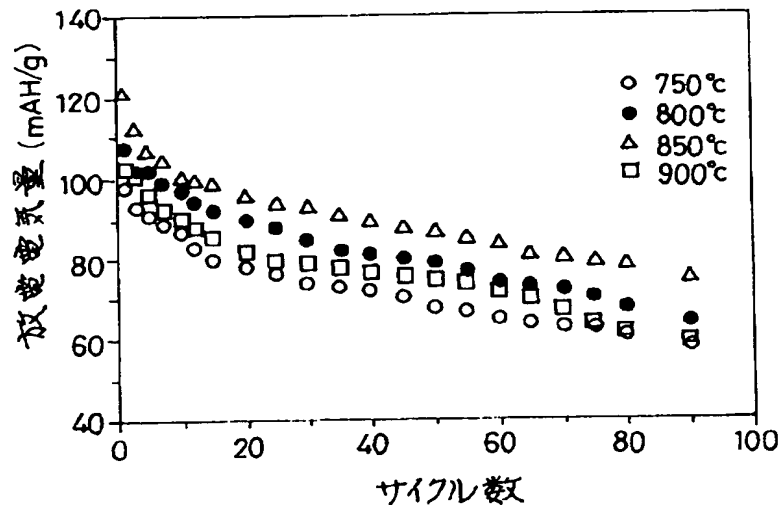
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成4年5月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】ところで、上述のような非水電解液二次電池において、正極活物質となるリチウム複合酸化物としては、従来より、 LiMn_2O_4 が使用が提案されている。 LiMn_2O_4 はリチウムを引き抜くことにより対 Li 約4Vの高電位を示し、リチウム二次電池の正極として用いた場合に高いエネルギー密度が期待できる。

(ジャーナルオブエレクトロケミカルサイエンス、137, 769 (1990))。しかもこの電位域で使用する場合には、電池は充電から開始されるため、たと

えば炭素質材料のようにリチウムを吸蔵、脱離する物質を対極に用いた場合には、電池作成前に負極にリチウムを添加するという処理を行わなくとも電池として機能するシステムを作ることができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。なお、実施例では負極に過剰量の Li 金属を用いた場合に限っているが、実用的には、これら正極活物質と炭素質材料の負極を組み合わせ用いることが好適である。